

121

⑤  
⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 3:

C 07 C 69/16

C 08 G 65/20

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 16 653 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 29 16 653

⑫

Aktenzeichen:

P 29 16 653.8

⑬

Anmeldetag:

25. 4. 79

⑭

Offenlegungstag:

6. 11. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Polymerisation von Tetrahydrofuran

⑥①

Zusatz zu:

P 28 01 578.3

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

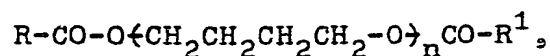
Erfinder:

Mueller, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Huchler, Otto Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof

DE 29 16 653 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenglykolcarbon-  
säurediester der Formel



in der R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest, einen carboxylgruppenhaltigen, gegebenenfalls äthylenisch ungesättigten aliphatischen Rest oder einen carboxylgruppenhaltigen aromatischen Rest und n eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeuten, durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und Bleicherden mit einem Wassergehalt von weniger als 3 Gew.% als Katalysator, nach Patent (Patentanmeldung P 28 01 578.3), dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem festen Katalysatorbett angeordnet ist und mit einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Carbonsäureanhydrid in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorbett in einem Röhrenreaktor fest angeordnet ist und von einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Carbonsäureanhydrid durchströmt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetrahydrofuran vor der Polymerisation mit starken Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren, Silikagel und/oder Bleicherden behandelt wird.

145/79 M/G1 24.04.79

030045/0192

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

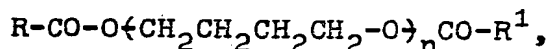
O.Z.0050/033828

Verfahren zur Polymerisation von Tetrahydrofuran

Zusatz zu Patent

(Patentanmeldung P 28 01 578.3)

- 5 Gegenstand des Hauptpatents (Patentanmeldung  
P 28 01 578.3) ist ein Verfahren zur Herstellung von Poly-  
butylenglykolcarbonsäurediester der Formel



10

- in der R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und einen  
Alkylrest, einen carboxylgruppenhaltigen, gegebenen-  
falls äthylenisch ungesättigten aliphatischen Rest oder  
einen carboxylgruppenhaltigen aromatischen Rest und n  
15 eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeuten, durch Polymeri-  
sation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäure-  
anhydriden und Bleicherden als Katalysator, wobei die  
Bleicherde einen Wassergehalt von weniger als 3 Gew.-%,  
vorzugsweise von 0,001 bis 1,5 Gew.-% aufweist.

20

Der Gegenstand der Hauptanmeldung weist gegenüber dem  
bekannten Stand der Technik folgende Vorteile auf:

25

Die im wesentlichen wasserfreien Bleicherden zeigen eine  
höhere katalytische Aktivität in bezug auf die Polymeri-  
sationsgeschwindigkeit, den erzielbaren Umsatz und die

030045/0192

- Katalysatoreinsatzzahl. Mit Hilfe des Polymerisationsverfahrens können Diester von Polybutylenglykolen mit beliebigen Polymerisationsgraden von  $n = 2$  bis  $n = 200$  hergestellt werden, die nach der Hydrolyse hydroxylgruppenhaltige Polytetrahydrofurane (PTHF) mit Molekulargewichten von ungefähr 150 bis 15 000 ergeben. Derartige PTHF bewirken in Enderzeugnissen, z.B. in Polyurethanen, ein genügend hohes mechanisches Eigenschaftsniveau.
- 10 Die festen Katalysatoren können durch gebräuchliche physikalische Trennmethoden, wie z.B. Filtrieren oder Zentrifugieren, aus der Polymerisationsmischung abgetrennt und erneut für eine beliebige Anzahl weiterer Polymerisationen verwendet werden.
- 15 Gemäß Gegenstand des Hauptpatents kommen die wasserfreien Bleicherden üblicherweise pulverförmig zur Anwendung, d.h. eine katalytisch wirksame Menge wasserfreier Bleicherde wird in der zu polymerisierenden Reaktionslösung suspendiert und nach beendeter Polymerisation nach bekannten Methoden wieder abgetrennt.
- 20 Diese Abtrennung der Bleicherde ist mit einem kostspieligen technischen Aufwand verbunden und führt gegebenenfalls zu einem verfärbten Polymerisat, wenn bei der Katalysatorabtrennung und -rückführung die Atmosphäre nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Schädlich für den Katalysator und damit für den folgenden Polymerisationsansatz ist vermutlich sowohl die Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit als auch von Luftsauerstoff.
- 25 30
- Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde die Polymerisation von THF in bezug auf die technische Ausführungsform zu vereinfachen, die obengenannten Mängel weitgehend zu beseitigen ohne die Vorteile gemäß Haupt-
- 35

Anmeldung zu beeinträchtigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens gemäß Hauptpatent

5 (Patentanmeldung P 28 01 578.3), die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Katalysator in einem festem Katalysatorbett angeordnet ist und mit einer Mischung von Tetrahydrofuran und Carbonsäureanhydrid in Kontakt gebracht wird.

10

Überraschenderweise zeigte sich, daß zu Formkörpern verpreßte und oberhalb 100°C getrocknete Bleicherden, die in ein stationäres fest angeordnetes Katalysatorbett eingebracht werden, durch die zu polymerisierende Mischung aus  
15 THF und Carbonsäureanhydrid nicht zerstört werden, sondern über ungewöhnlich lange Zeiträume, beispielsweise von mehr als einem Jahr, ihre ursprüngliche feste Form erhalten und keinerlei Abrieb zeigen. Da die technisch aufwendige Abtrennung des pulverförmigen Katalysators unter Ausschluß  
20 der Atmosphäre entfällt, wird das Verfahren vereinfacht und gleichzeitig die Polymerisation in bezug auf die Qualität des Endprodukts - insbesondere hinsichtlich der Farbe und des Polymerisationsgrades - streng reproduzierbar. Da der Katalysatoreinsatz vernachlässigbar gering ist,  
25 ist das Verfahren besonders umweltfreundlich. Während es bei der Verwendung des Katalysators in suspendierter Form hin und wieder durch unbeabsichtigten Lufteinbruch zu Vergiftungserscheinungen kommt und der Katalysator unbrauchbar und somit deponiert werden muß, bleibt der im  
30 Festbett angeordnete Katalysator, sofern mit hochreinem Tetrahydrofuran gearbeitet wird, beliebig lange brauchbar. Ein hochreines Tetrahydrofuran, das für die Polymerisation mit Bleicherde besonders geeignet ist, erhält man beispielsweise gemäß Patentanmeldung P 28 01 792.7  
35 durch Behandlung des THF mit starken Mineralsäuren,

030045/0192

Organischen Sulfonsäuren, Silikagel und/oder Bleicherden.

Geeignete Bleicherden sind insbesondere Aluminiumhydro-  
5 silikate oder Aluminium-Magnesiumhydrosilikate vom Typ  
des Montmorillonits, die durch Säure aktiviert sein  
können und z.B. unter dem Namen "Tonsil" im Handel sind.  
Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Form-  
körper aus im wesentlichen wasserfreien Bleicherden wer-  
10 den die handelsüblichen wasserhaltigen Bleicherden mit  
z.B. Bindemitteln, insbesondere Wasser, verknetet und zu  
Formkörpern verpreßt. Anschließend werden die wasserhal-  
tigen Formkörper oberhalb 100°C, vorzugsweise bei Tem-  
peraturen von 150° bis 700°C, bei Normaldruck oder unter  
15 vermindertem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von unter  
den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, z.B. Edelgasen,  
wie Helium oder Argon, oder insbesondere Stickstoff, ent-  
wässert. Die erfindungsgemäß verwendbaren Katalysator-Form-  
körper besitzen danach Wassergehalte kleiner als 3 Gew.-%,  
20 vorzugsweise von 0,001 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere  
von 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Die verpreßten Bleicherden können beispielsweise die Form  
von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen.  
25 Bei Verwendung von kugelförmigen Bleicherdeformkörpern  
weisen die Kugeln im allgemeinen Durchmesser von 2 bis  
15 mm, vorzugsweise 3 bis 5 mm auf. Als zylinderförmige  
Formkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge  
von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser von 2 bis 6 mm ver-  
30 wendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Formkörper  
weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das dem der zylind-  
erförmigen Formkörper entspricht.

35

030045/0192

ORIGINAL INSPECTED

Für die Polymerisation des THF, insbesondere des gemäß Patentanmeldung P 28 01 792.7 vorbehandelten THF, werden nur geringe Mengen der im wesentlichen wasserfreien Bleicherde benötigt. Die trockenen Bleicherde-Formkörper werden  
5 in einem Reaktionsgefäß, beispielsweise einem Röhren- oder Schachtofen, aufgeschüttet. Die gewählte Dimension der Katalysatorschüttung wird vorzugsweise von der Möglichkeit bestimmt, die Polymerisationswärme abzuführen.

10 Die Reaktionsgefäße, die im allgemeinen säulenförmig sind, können einen Querschnitt in beliebiger Form, beispielsweise in Form eines Quadrates oder einer Ellipse, aufweisen. Vorzugsweise verwendet man jedoch langgestreckte, zylinderförmige Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Innendurchmesser zu Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im all-  
15 gemeinen 1 : 2 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 40. Die Reaktionsgefäße können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise verwendet werden jedoch senkrecht stehende Röhrenöfen,  
20 bei denen der Rohrdurchmesser etwa 10 bis 100 mm beträgt. Legt man weniger Wert auf eine genaue Temperaturführung bei der Polymerisation, so können als Reaktionsgefäß auch einfache Schachtofen eingesetzt werden.

25 Die im wesentlichen wasserfreien Bleicherden enthalten erst in Gegenwart des Promotors Carbonsäureanhydrid ihre katalytische Wirkung. Vorteilhafterweise verwendet man solche Carbonsäureanhydride, die sich von aliphatischen oder aromatischen, poly- und/oder vorzugsweise Monocarbonsäuren  
30 mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ableiten. Genannt seien beispielsweise Anhydride von aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Buttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid, Capronsäureanhydrid, Caprylsäureanhydrid, Pelargonsäureanhydrid  
35

- und vorzugsweise Propionsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid, Anhydride von aromatischen und aliphatischen Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsäureanhydrid und vorzugsweise Bernsteinsäure und Maleinsäureanhydrid. Aus Preisgründen und Gründen der leichten Zugänglichkeit wird Essigsäureanhydrid bevorzugt. Selbstverständlich sind auch gemischte Anhydride und Mischungen der oben genannten Anhydride verwendbar.
- Wie bereits erwähnt, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Diester von Polybutylenglykol mit einem beliebigen Polymerisationsgrad hergestellt werden. Der Polymerisationsgrad wird im wesentlichen bestimmt durch die Carbonsäureanhydridkonzentration der Polymerisationsmischung. Je niedriger die Carbonsäureanhydridkonzentration gewählt wird, umso höhere Molekulargewichte werden erreicht und umgekehrt. Da die Polymerisationsgrade auch von den Eigenschaften der im wesentlichen wasserfreien Bleicherden bestimmt werden, ist es im allgemeinen erforderlich für eine bestimmte Bleicherde die Säureanhydridkonzentration zu ermitteln, die das gewünschte Molekulargewicht ergibt. Da die Art der verwendeten im wesentlichen wasserfreien Bleicherde einen geringeren Einfluß auf das Molekulargewicht hat als die Carbonsäureanhydridkonzentration, sollen hier als Orientierung beispielsweise folgende Werte angegeben werden. Bei einer Carbonsäureanhydridkonzentration von beispielsweise 70 bis 80 Molprozent wird das THF bei einer Polymerisationstemperatur von 30° bis 40°C fast quantitativ in den Diester des Dibutylenglykols übergeführt. Wendet man eine Carbonsäureanhydridkonzentration von etwa 2 Molprozent an, so erhält man ein Polymerisat mit einem Polymerisationsgrad  $n = 25$  bis 30.

Zur Herstellung von Diestern von Polybutylenglykolen mit Polymerisationsgraden von 12 bis 36 bei z.B. 30°C, die



insbesondere hergestellt, durch Hydrolyse in PTHF übergeführt und zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden, hat sich eine Carbonsäureanhydridkonzentration, insbesondere Acetanhydridkonzentration, von 12 bis 0,5 Molprozent, vorzugsweise von 9 bis 1,5 Molprozent, besonders gut bewährt, so daß vorzugsweise in diesem Konzentrationsbereich polymerisiert wird.

Zur Durchführung der Polymerisation werden die im wesentlichen wasserfreie Bleicherde-Formkörper enthaltenden Reaktionsgefäße mit einer Mischung aus THF, vorzugsweise mit starken Mineralsäuren und/oder Bleicherden vorbehandeltem THF, und Carbonsäureanhydrid nach bekannten Reaktionsmethoden, beispielsweise nach der Riesel- oder Sumpffahrweise, in Kontakt gebracht. Bei der bevorzugt angewandten Sumpffahrweise wird das gesamte Katalysatorvolumen in Abwesenheit einer Gasphase von der Polymerisationsmischung aus THF und Carbonsäureanhydrid durchströmt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen am fest angeordneten Katalysatorbett von 0° bis 70°C bei Normaldruck durchgeführt. Bei Anwendung von Druck kann die Polymerisationstemperatur auch höher liegen. Da bei Normaldruck einerseits unterhalb von 20°C die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark abnimmt und oberhalb von 60°C der Reaktionsumsatz geringer wird, wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20° bis 60°C polymerisiert. Die Verweilzeiten am Katalysator betragen je nach angewandter Temperatur und Katalysatormenge ungefähr 2 bis 20 Stunden, vorzugsweise 5 bis 8 Stunden.

Die das Reaktionsgefäß verlassende Reaktionsmischung enthält neben Diestern des Polybutylenglykols je nach angewandten Reaktionsbedingungen, beispielsweise in Abhängigkeit von der Katalysatoraktivität, der Verweilzeit am

030045/0192

Katalysator und der Reaktionstemperatur z.B. noch 0 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, nicht umgesetzte Ausgangskomponenten. Da die so erhaltene Reaktionsmischung außer den Diestern des Polybutylenglykols nur flüchtige Bestandteile, nämlich Carbon-  
5 säureanhydrid und nicht umgesetztes THF, enthält, genügt es, diese durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck abzutrennen.

10 Handelsübliche Bleicherden, die entwässert und erfindungsgemäß in Form von Katalysatorfestbetten eingesetzt werden, liefern im allgemeinen Diester von Polybutylenglykolen mit Molekulargewichten von 500 bis 2000 bei 40° bis 50°C, bei  
15 einem Umsetzungsgrad von 50 bis 60 Gew.-% und bei einer Verweilzeit am Katalysator von 5 bis 8 Stunden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polybutylenglykol-diester lassen sich in bekannter Weise durch Umesterung, beispielsweise mit Methanol entsprechend  
20 US-PS 2 499 725 sowie Journal of American Chemical Society, Bd. 70, Seite 1842 in die entsprechenden Dihydroxyverbindungen überführen.

Die auf diese Weise erhaltenen Polytetrahydrofurane, insbesondere solche mit Molekulargewichten von ungefähr 800 bis 3000, eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Elastomeren, Gießharzen, u.a.  
25

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne es zu begrenzen. Die genannten  
30 Teile sind Gewichtsteile; sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Litern.

35

Beispiel 1

(a) Behandlung des THF:

5 Ein marktgängiges technisches Tetrahydrofuran zeigt nach der gaschromatographischen Analyse (3 m Glassäule, Triton X 305, 50 bis 200°C) folgende Zusammensetzung:

10	Retentions- zeit sec	0-90	106	149	149-505	505
	Flächen-%	0,01	99,8	0,04	0,03	0,02

15 Dieses Tetrahydrofuran wird mit 0,5 Gew.% der käuflichen Bleicherde Tonsil Optimum FF<sup>®</sup> (Süd-Chemie AG, München), versetzt und 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erwärmt. Danach wird vom Feststoff abdestilliert. Das so erhaltene gereinigte Tetrahydrofuran besitzt folgende gaschromatographische Analyse, die sich nur wenig von den oben angegebenen Werten unterscheidet:

20	Retentions- zeit sec	0-90	106	149	149-505	505
	Flächen-%	0,01	99,8	0,05	0,03	0,02

25 Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn zur Behandlung des THF anstelle der Bleicherde Tonsil Optimum FF verwendet werden:

30 2 Gew.%  $\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10}$  (Bentonit der Firma Süd-Chemie, München)  
 0,5 Gew.% p-Toluolsulfonsäure  
 0,5 Gew.% Schwefelsäure oder  
 0,5 Gew.% handelsübliches Kieselgelgranulat (Kieselgel A der Firma BASF Aktiengesellschaft).

## (b) Polymerisation des behandelten THF:

Handelsübliche 4 mm-Katalysatorkugeln aus Bentonit (K-Katalysator K 306 der Firma Süd-Chemie AG, München) werden in einem Stickstoffstrom bei 150°C 8 Stunden lang getrocknet.

Ein mit einem thermostatisierten Kühlmantel versehenes Reaktionsrohr mit einem Volumen von einem Volumenteil und einem Verhältnis von Durchmesser zu Länge von ungefähr 5:70 wird mit den oben beschriebenen getrockneten 4 mm Bentonit-Katalysatorkugeln gefüllt. Durch das Reaktionsrohr läßt man bei 40°C in Abwesenheit einer Gasphase von unten nach oben stündlich ein Volumenteil einer 2 Mol-% Acetanhydrid enthaltenden Tetrahydrofuranlösung strömen, bei der das Tetrahydrofuran wie unter (a) beschrieben vorbehandelt wurde. Aus dem Reaktionsrohr tritt eine farblose Reaktionslösung aus, aus der man durch Abdestillieren des nicht umgesetzten Tetrahydrofurans ein farbloses Polybutylenglykoldiacetat mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2000 (errechnet aus der Verseifungszahl) erhält. Der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Tetrahydrofuran, beträgt 34 Gew.-%.

Beispiel 2

4 mm-Katalysatorkugeln aus Bentonit (Katalysatorkugeln KA 3 der Firma Süd-Chemie AG, München) werden analog den Angaben von Beispiel 1b getrocknet und danach in das obengenannte Reaktionsrohr gefüllt. Durch das Reaktionsrohr läßt man bei 50°C mit einer Verweilzeit von 8 Stunden ein gemäß Beispiel 1a vorbehandeltes, 3 Mol-% Acetanhydrid enthaltendes Tetrahydrofuran strömen. Man erhält, nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangskomponenten ein Polybutylen-

Glykoldiacetat mit einem Molekulargewicht von 1500 bei einem Umsatz von 38 Gew.-%.

### Beispiel 3

5

Strangpresslinge mit einem Durchmesser von 2 mm und einer durchschnittlichen Länge von 5 mm werden aus der käuflichen Bleicherde Tonsil Optimum FF (Süd-Chemie AG, München) hergestellt und 4 Stunden bei 200°C getrocknet.

10

Diese werden in das in Beispiel 1b beschriebene Reaktionsrohr eingebracht und bei 40°C und einer Verweilzeit von 10 Stunden mit einer gemäß Beispiel 1a vorbehandelten Tetrahydrofuranlösung, die 7 Mol-% Acetanhydrid enthält,

15

beschickt. Man erhält einen farblosen Reaktionsauszug, der 50 Gew.-% Polybutylenglykoldiacetat vom Molekulargewicht 650 enthält.

20

25

30

35

271/1-12

030045/0192

**THIS PAGE BLANK (USPIC,**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**